

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-277456

(43) 公開日 平成9年(1997)10月28日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/00			B 3 2 B 27/00	Z
27/28	1 0 2		27/28	1 0 2
27/32			27/32	Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平8-91551	(71) 出願人	000231682 日本石油化学株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号
(22) 出願日	平成8年(1996)4月12日	(72) 発明者	若山 昌弘 神奈川県川崎市川崎区夜光2-3-2 日 本ポリオレフィン株式会社川崎研究所内
		(72) 発明者	笠原 洋 神奈川県川崎市川崎区夜光2-3-2 日 本ポリオレフィン株式会社川崎研究所内
		(72) 発明者	丸山 敏 神奈川県川崎市川崎区夜光2-3-2 日 本ポリオレフィン株式会社川崎研究所内
		(74) 代理人	弁理士 志賀 正武 (外2名)

(54) 【発明の名称】 積層体

(57) 【要約】

【課題】 衝撃強度、突刺強度、低温ヒートシール性、ヒートシール強度、夾雑物ヒートシール性等のヒートシール特性、ホットタック性、成形時のネックイン、ドローダウン等の成形性に優れた積層体。

【解決手段】 基材層からなる第I層とバリア性材料層からなる第II層及びシラント層からなる第III層で構成される積層体であって、シラント層が下記エチレン系樹脂組成物からなる。シロペンタジエン化合物、周期律表第IV族の遷移金属化合物を含む触媒の存在下にエチレン又はエチレンと炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィンとを重合させて得られ、密度が0.86~0.96g/cm<sup>3</sup>、ルトフローレート0.1~100g/10分、分子量分布(Mw/Mn)が1.5~5.0、組成分布パラメータ-Cbが2.00以下の要件を満足するエチレン単独重合体又はエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体98~20重量%と、他のエチレン系重合体2~80重量%を含む。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材層からなる第Ⅰ層とバリアー性材料層からなる第Ⅱ層およびシーラント層からなる第Ⅲ層で少なくとも構成される積層体であって、該シーラント層が下記エチレン系樹脂組成物からなることを特徴とする積層体。

## 【エチレン系樹脂組成物】

(A) 少なくともシクロペンタジエン化合物、周期律表第Ⅳ族の遷移金属化合物を含む触媒の存在下にエチレンまたはエチレンと炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンとを(共)重合させることにより得られる

(a1) 密度が0.86～0.96 g/cm<sup>3</sup>、

(a2) メルトフローレート0.1～100 g/10分、

(a3) 分子量分布(Mw/Mn)が1.5～5.0、

(a4) 組成分布パラメーターCbが2.00以下の要件を満足するエチレン単独重合体またはエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体98～20重量%と、

(B) 他のエチレン系重合体2～80重量%を含む樹脂組成物。

【請求項2】 前記の(A)エチレン単独重合体またはエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体が、シクロペンタジエンル骨格を有する配位と周期律表第Ⅳ族の遷移化合物を含む少なくとも1種の触媒の存在下でエチレンまたはエチレンと炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンとを(共)重合させることにより得られる

(a1) 密度が0.86～0.96 g/cm<sup>3</sup>、

(a2) メルトフローレート0.1～100 g/10分、

(a3) 分子量分布(Mw/Mn)が1.5～5.0、

(a4) 組成分布パラメーターCbが1.01～1.2、

(a5) 連続昇温溶出分別法(TREF)による溶出温度-溶出量曲線のピークが実質的に1個存在することを満足するエチレン単独重合体またはエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(A1)であることを特徴とする請求項1に記載の積層体。

【請求項3】 前記の(A)エチレン単独重合体またはエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体が、

(a1) 密度が0.86～0.96 g/cm<sup>3</sup>、

(a2) メルトフローレート0.1～100 g/10分、

(a3) 分子量分布(Mw/Mn)が1.5～5.0、

(a4) 組成分布パラメーターCbが1.08～2.00、

(a5) 連続昇温溶出分別法(TREF)による溶出温度-溶出量曲線のピークが実質的に複数個存在すること、

(a6) 25℃におけるオルソジクロロベンゼン(ODCB)可溶分量X(wt%)と密度dおよびMFR(メル

トフローレート)が次の関係を満足すること、

a)  $d - 0.008 \log MFR \geq 0.93$  の場合  $X < 2.0$

b)  $d - 0.008 \log MFR < 0.93$  の場合

$X < 9.8 \times 10^3 \times (0.9300 - d + 0.008 \log MFR)^2 + 2.0$  を満足するエチレン単独重合体またはエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(A2)であることを特徴とする請求項1に記載の積層体。

【請求項4】 前記(B)他のエチレン系重合体が、高圧ラジカル重合によるエチレン(共)重合体および/または密度が0.86～0.97 g/cm<sup>3</sup>のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の積層体。

【請求項5】 前記(B)他のエチレン系重合体が、高圧ラジカル重合による低密度ポリエチレンおよび/または密度が0.86～0.94 g/cm<sup>3</sup>のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体であることを特徴とする請求項4記載の積層体。

【請求項6】 前記(A)成分と(B)成分を含む組成物が、(c1)メルトフローレート1～50 g/10分、(c2)190℃におけるダイスウエル比(DSR)が1.10～3.00、(c3)190℃における溶融張力(MT)が0.5～4.0 gの範囲であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の積層体。

【請求項7】 前記積層体の基材層からなる第Ⅰ層が、紙、セロファン、織布、不織布、ナイロン系基材、ポリエチレンテレフタレート系基材、ポリプロピレン系基材、合成樹脂フィルム系基材の中から選択された1種であり、

バリアー性材料からなる第Ⅱ層が、金属箔またはエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の積層体。

【請求項8】 前記積層体の第Ⅲ層が、押出ラミネート成形で成形されたものであることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の積層体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、透明性、衝撃強度、低温ヒートシール性、ヒートシール強度等のヒートシール特性等が優れ、ガスバリアー性や強い腰を有し、突刺強度等に優れるシーラント層を有する積層体に関し、特に低温ヒートシール性、ヒートシール強度夾雑物ヒートシール性等のヒートシール特性、ホットタック性や突刺強度等に優れた積層体であり、押出ラミネート成形時におけるネックイン、ドーダウン(延展性)等の成形性に優れた積層体であって、該積層体は、例えば漬物、乳製品、レトルト食品あるいは冷凍食品、調味料、菓子などの食品あるいは衣類などの各種包装材、各種液体輸送用包材、包装袋等に好適に用いられる。

## 【0002】

【従来の技術】食品包装材、食品包装袋等に使用される昨今の積層体においては、柔軟性、耐突刺強度や高速製袋時の高いヒートシール強度や低温ヒートシール性、夾雑物ヒートシール性等のヒートシール特性、高いガスバリアー性、水蒸気バリアー性等の性能が要求されている。このような要求から従来においては高いバリアー性を付与するためにアルミニウム箔やエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(EVOH)フィルムがバリアー層として用いられ、ヒートシール層としては高圧重合法による低密度ポリエチレン(以下LDPEと称す)、チーグラ系触媒による重合で得られる直鎖状低密度ポリエチレン(以下LLDPEと称す)、あるいはこれらの混合物等が一般的に用いられている。しかし、LDPEは、成形加工性に優れるものの、低温ヒートシール性、ヒートシール強度、夾雑物ヒートシール性等のヒートシール特性、ホットタック性等が劣るという問題を有している、このLDPEの低温ヒートシールを改良する樹脂としてエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)などが用いられているが、このEVAにおいても前述のヒートシール強度、ホットタック性等は改良されなく、かつ高温で成形されるラミネート加工時に臭いが発生するという問題を有している。一方、LLDPEはヒートシール強度、機械的強度などが優れるものの、低温ヒートシール性、夾雑物ヒートシール性、ホットタック性等の諸物性が劣り、成形加工性も問題となっている、また、LLDPEの成形性を改良するためにLDPEを配合することが提案されているが、LDPEを配合するため機械的強度の低下を招くものとなり改良が求められている。

#### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の事情に鑑み、衝撃強度、突刺強度、低温ヒートシール性、ヒートシール強度、夾雑物ヒートシール性等のヒートシール特性、ホットタック性等が良好であり、また、成形時のネックイン、ドローダウン(延展性)等の成形性などに優れた積層体を提供することを目的とするものである。

#### 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は鋭意検討の結果、特定の触媒を用いたエチレン単独重合体またはエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体と従来のエチレン系重合体とを特定量配合することにより本発明の目的を達成することを見だし、本発明を完成するに至った。

【0005】本発明の第1は、基材層からなる第I層とバリアー性材料層からなる第II層およびシーラント層からなる第III層で少なくとも構成される積層体であって、該シーラント層が下記エチレン系樹脂組成物からなることを特徴とする積層体である。

#### 【エチレン系樹脂組成物】

(A) 少なくともシクロペンタジエン化合物、周期律表第IV族の遷移金属化合物を含む触媒の存在下にエチレンまたはエチレンと炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィンとを

(共)重合させることにより得られる

(a1) 密度が $0.86 \sim 0.96 \text{ g/cm}^3$ 、

(a2) メルトフローレート $0.1 \sim 100 \text{ g/10分}$ 、

(a3) 分子量分布( $M_w/M_n$ )が $1.5 \sim 5.0$ 、

(a4) 組成分布パラメーターCbが2.0以下の要件を満足するエチレン単独重合体またはエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体98~20重量%と、

(B) 他のエチレン系重合体2~80重量%を含む樹脂組成物である。

【0006】本発明の第2は前記請求項1に係る発明において、その(A)エチレン単独重合体またはエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を、シクロペンタジエニル骨格を有する配位と周期律表第IV族の遷移化合物を含む少なくとも1種の触媒の存在下でエチレンまたはエチレンと炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィンとを(共)重合させることにより得られる

(a1) 密度が $0.86 \sim 0.96 \text{ g/cm}^3$ 、

(a2) メルトフローレート $0.1 \sim 100 \text{ g/10分}$ 、

(a3) 分子量分布( $M_w/M_n$ )が $1.5 \sim 5.0$ 、

(a4) 組成分布パラメーターCbが $1.01 \sim 1.2$ 、

(a5) 連続昇温溶出分別法(TREF)による溶出温度-溶出量曲線のピークが実質的に1個存在することを満足するエチレン単独重合体またはエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(A1)にした積層体である。

【0007】本発明の第3は前記請求項1に係る発明において、その(A)エチレン単独重合体またはエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を、

(a1) 密度が $0.86 \sim 0.96 \text{ g/cm}^3$ 、

(a2) メルトフローレート $0.1 \sim 100 \text{ g/10分}$ 、

(a3) 分子量分布( $M_w/M_n$ )が $1.5 \sim 5.0$ 、

(a4) 組成分布パラメーターCbが $1.08 \sim 2.00$ 、

(a5) 連続昇温溶出分別法(TREF)による溶出温度-溶出量曲線のピークが実質的に複数個存在すること、

(a6)  $25^\circ\text{C}$ におけるオルソジクロロベンゼン(ODCB)可溶分量X(wt%)と密度d及びMFR(メルトフローレート)が次の関係を満足すること、

a)  $d - 0.008 \log MFR \geq 0.93$ の場合  
 $X < 2.0$

b)  $d - 0.008 \log MFR < 0.93$ の場合  
 $X < 9.8 \times 10^3 \times (0.9300 - d + 0.008 \log MFR) + 2.0$ を満足するエチレン単独重合体またはエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(A2)にした積層体である。

【0008】本発明の前記(B)他のエチレン系重合体

として、高圧ラジカル重合によるエチレン（共）重合体および／または密度が $0.86 \sim 0.97 \text{ g/cm}^3$ のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を使用することが望ましく、特に前記（B）他のエチレン系重合体が、高圧ラジカル重合による低密度ポリエチレンおよび／または密度が $0.86 \sim 0.94 \text{ g/cm}^3$ のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を用いることが好ましい。

また、第III層のエチレン系樹脂組成物は、（c1）メルトフローレート $1 \sim 50 \text{ g/10分}$ 、（c2） $190^\circ\text{C}$ におけるダイスウエル比（DSR）が $1.10 \sim 3.00$ 、（c3） $190^\circ\text{C}$ における熔融張力（MT）が $0.5 \sim 4.0 \text{ g}$ の範囲のものであることが望ましい。さらに、シーラント層を形成する第III層は、押出ラミネート成形で成形されたものであることが望ましい。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。まず、本発明の積層体の特徴である第III層のシーラント層について詳述する。本発明のエチレン単独重合体またはエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体（A）は、少なくともシクロペンタジエン化合物、周期律表第IV族の遷移化合物を含む少なくとも1種の触媒の存在下にエチレンと炭素数 $3 \sim 20$ の $\alpha$ -オレフィンとの共重合させることにより得られる下記（a1）～（a4）の要件、（a1）密度が $0.86 \sim 0.96 \text{ g/cm}^3$ 、（a2）メルトフローレート $0.1 \sim 100 \text{ g/10分}$ 、（a3）分子量分布（ $M_w/M_n$ ）が $1.5 \sim 5.0$ 、（a4）組成分布パラメーターC<sub>b</sub>が $2.00$ 以下を満足するエチレン単独重合体またはエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体であって、図1に示されるような、連続昇温溶出分別法（TREF）により求めた溶出温度-溶出量曲線において実質的にピークを1個有し、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子と周期律表第IV族の遷移金属化合物を含む少なくとも1種の触媒下の存在下で得られる一般的なメタロセン触媒によるエチレン単独重合体またはエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体（A1）および／または図2に示されるような、連続昇温溶出分別法（TREF）により求めた溶出温度-溶出量曲線において実質的にピークが複数個の特殊な新規エチレン単独重合体またはエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体（A2）を包含するものである。

【0010】上記本発明のエチレン単独重合体またはエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体（A）の $\alpha$ -オレフィンとは、炭素数が $3 \sim 20$ 、好ましくは $3 \sim 12$ のものであり、具体的にはプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセンなどが挙げられる。また、これらの $\alpha$ -オレフィンの含有量は、合計で通常 $30 \text{ mol\%}$ 以下、好ましくは $20 \text{ mol\%}$ 以下の範囲で選択されることが望ましい。

【0011】また、本発明のエチレン単独重合体または

エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体（A）の（a1）密度は $0.86 \sim 0.96 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは $0.90 \sim 0.945 \text{ g/cm}^3$ 、さらに好ましくは $0.91 \sim 0.935 \text{ g/cm}^3$ の範囲であり、（a2）メルトフローレート（以下MFRと称す）は $0.1 \sim 100 \text{ g/分}$ 、好ましくは $0.5 \sim 50 \text{ g/分}$ 、さらに好ましくは $1.0 \sim 30 \text{ g/10分}$ の範囲である。密度が $0.86 \text{ g/cm}^3$ 未満のものは柔らかすぎて耐熱性が不良となり、抗ブロッキング性が劣るものとなる。また $0.96 \text{ g/cm}^3$ を超えると硬すぎて、引き裂き強度、衝撃落下強度等が低くなる。MFRが $0.1 \text{ g/10分}$ 未満では成形加工性（ドローダウン性、ネックイン等）が不良となる。また、 $100 \text{ g/10分}$ を超えると機械的強度等が弱いものとなる。

【0012】一般にエチレン単独重合体またはエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の分子量分布（ $M_w/M_n$ ）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により重量平均分子量（ $M_w$ ）と数平均分子量（ $M_n$ ）を求め、それらの比（ $M_w/M_n$ ）を算出することにより求めることができ、本発明のエチレン単独重合体またはエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体（A）の（a3） $M_w/M_n$ は、 $1.5 \sim 5.0$ の範囲である。また、図1に示される一般的なメタロセン触媒によるエチレン単独重合体またはエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体（A1）においては、好ましくは $1.5 \sim 4.5$ 、さらに好ましくは $1.8 \sim 3.5$ の範囲にあることが望ましい。さらに、図2に示される特殊なエチレン単独重合体またはエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体（A2）においては、好ましくは $1.5 \sim 4.5$ 、さらに好ましくは $1.8 \sim 4.0$ 、より好ましくは $2.0 \sim 3.5$ の範囲にあることが望ましい。上記 $M_w/M_n$ が $1.5$ 未満では成形加工性が劣り、 $5.0$ を超えるものは耐衝撃性等の機械的強度が劣る。

【0013】本発明のエチレン単独重合体またはエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体（A）の（a4）組成分布パラメーター（C<sub>b</sub>）の測定法は下記の通りである。すなわち、酸化防止剤を加えたオルソジクロロベンゼン（ODCB）に試料を濃度が $0.2 \text{ 重量\%}$ となるように $135^\circ\text{C}$ で加熱溶解した後、けい藻土（セライト545）を充填したカラムに移した後、 $0.1^\circ\text{C/min}$ の冷却速度で $25^\circ\text{C}$ まで冷却し、共重合体試料をセライト表面に沈着する。次に、この試料が沈着されているカラムにODCBを一定流量で流しながら、カラム温度を $5^\circ\text{C}$ きざみに $120^\circ\text{C}$ まで段階的に昇温して行く。すると各温度に対応した溶出成分を含んだ溶液が採取される。この溶液にメタノールを加え、試料を沈殿後、ろ過、乾燥し、各温度における溶出試料を得る。各試料の、重量分率および分岐度（炭素数 $1000$ 個あたりの分岐数）を測定する。分岐度は $13\text{C-NMR}$ で測定し求める。

【0014】このような方法で $30^\circ\text{C}$ から $90^\circ\text{C}$ で採取

した各フラクションについては次のような、分岐度の補正を行う。すなわち、溶出温度に対して測定した分岐度をプロットし、相関関係を最小自乗法で直線に近似し、検量線を作成する。この近似の相関係数は十分大きい。この検量線により求めた値を各フラクションの分岐度とする。なお、溶出温度95℃以上で採取したフラクションについては溶出温度と分岐度に必ずしも直線関係が成立しないのでこの補正は行わない。

【0015】次にそれぞれのフラクションの重量分率 $w_i$ を、溶出温度5℃当たりの分岐度 $b_i$ の変化量 $(b_j - b_{j-1})$ で割って相対濃度 $c_i$ を求め、分岐度に対して相対濃度をプロットし、組成分布曲線を得る。この組成分布曲線を一定の幅で分割し、次式より組成分布パラメーター $C_b$ を算出する。

$$【0016】C_b = (\sum c_j \cdot b_j^2 / \sum c_j \cdot b_j) \div (\sum c_j \cdot b_j / \sum c_j)$$

【0017】ここで、 $c_j$ と $b_j$ はそれぞれ $j$ 番目の区分の相対濃度と分岐度である。組成分布パラメーター $C_b$ は試料の組成が均一である場合に1.0となり、組成分布が広がるに従って値が大きくなる。

【0018】本発明のエチレン単独重合体またはエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(A)の(a4)組成分布パラメーター( $C_b$ )は2.00以下であり、一般的なメタロセン触媒によるエチレン単独重合体またはエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(A1)においては、好ましくは1.01~1.2、さらに好ましくは1.02~1.18、より好ましくは1.03~1.16の範囲にあることが望ましい。また、本発明の特殊なエチレン単独重合体またはエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(A2)においては、好ましくは1.08~2.00、さらに好ましくは1.10~1.80、より好ましくは1.15~1.50の範囲にあることが望ましい。組成分布パラメーター( $C_b$ )が2.00より大きいとブロッキングしやすく、また低分子量あるいは高分岐度成分の樹脂表面へのにじみ出しが多く衛生上の問題が生じる。

【0019】本発明の特殊なエチレン単独重合体またはエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(A2)は、(a5)連続昇温溶出分別法(TREF)により求めた溶出温度-溶出量曲線において、ピークが複数個存在し、図1の一般的なメタロセン触媒による重合体(A1)と明確に区別されるものである。この複数のピーク温度は85℃から100℃の間に存在することが特に好ましい。このピークが存在することにより、成形体の耐熱性が向上する。

【0020】本発明に係わるTREFの測定方法は下記の通りである。試料を酸化防止剤(例えば、ブチルヒドロキシトルエン)を加えたODCBに試料濃度が0.05重量%となるように加え、135℃で加熱溶解する。この試料溶液5mlを、ガラスビーズを充填したカラムに注入し、0.1℃/分の冷却速度で25℃まで冷却し、

試料をガラスビーズ表面に沈着する。次に、このカラムにODCBを一定流量で流しながら、カラム温度を50℃/hrの一定速度で昇温しながら、試料を順次溶出させる。この際、溶剤中に溶出する試料の濃度は、メチレンの非対称伸縮振動の波数2925 $\text{cm}^{-1}$ に対する吸収を赤外検出機で測定することにより連続的に検出される。この値から、溶液中のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の濃度を定量分析し、溶出温度と溶出速度の関係を求める。TREF分析によれば、極少量の試料で、温度変化に対する溶出速度の変化を連続的に分析出来るため、分別法では検出できない比較的小さいピークの検出が可能である。

【0021】本発明の特殊なエチレン単独重合体またはエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(A2)の(a6)25℃におけるODCB可溶分の量 $X$ (重量%)と密度 $d$ およびMFRの関係は、 $d$ およびMFRの値が、 $d - 0.008 \log MFR \geq 0.93$ を満たす場合は、 $X$ は2重量%未満、好ましくは1重量%未満、 $d - 0.008 \log MFR < 0.93$ の場合は、

$$X < 9.8 \times 10^3 \times (0.9300 - d + 0.008 \log MFR)^2 + 2.0$$

好ましくは、

$$X < 7.4 \times 10^3 \times (0.9300 - d + 0.008 \log MFR)^2 + 1.0$$

さらに好ましくは、

$$X < 5.6 \times 10^3 \times (0.9300 - d + 0.008 \log MFR)^2 + 0.5$$

の関係を満足していることが必要である。

【0022】上記25℃におけるODCB可溶分の量は、下記の方法により測定する。試料0.5gを20mlのODCBにて135℃で2時間加熱し、試料を完全に溶解した後、25℃まで冷却する。この溶液を25℃で一晩放置後、テフロン製フィルターで濾過して濾液を採取する。この濾液のメチレンの非対称伸縮振動の波数2925 $\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収ピーク面積を求め、予め作成した検量線により試料濃度を算出する。この値より25℃におけるODCB可溶分量が求まる。

【0023】25℃におけるODCB可溶分は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体に含まれる高分岐度成分および低分子量成分であり、衛生性の問題や成形品内面のブロッキングの原因となる為、この含有量は少ないことが望ましい。ODCB可溶分の量は、モノマーの含有量および分子量に影響される。従ってこれらの指標である密度およびMFRとODCB可溶分の量が上記の関係を満たすことは、共重合体全体に含まれる $\alpha$ -オレフィンの偏在が少ないことを示す。

【0024】前記一般的なメタロセン触媒による、エチレン単独重合体またはエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(A1)はシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期律表第IV族の遷移金属化合物と必要により助

触媒、有機アルミニウム化合物、担体とを含む触媒の存在下にエチレンおよび炭素数 3～20 の  $\alpha$ -オレフィンとを共重合させることにより得られるものである。

【0025】このエチレン単独重合体またはエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 (A1) を製造する触媒であるシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期律表第 IV 族の遷移金属化合物のシクロペンタジエニル骨格とは、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基等である。置換シクロペンタジエニル基としては、炭素数 1～10 の炭化水素基、シリル基、シリル置換アルキル基、シリル置換アリール基、シアノ基、シアノアルキル基、シアノアリール基、ハロゲン基、ハロアルキル基、ハロシリル基等から選ばれた少なくとも 1 種の置換基を有する置換シクロペンタジエニル基等である。該置換シクロペンタジエニル基の置換基は 2 個以上有していてもよく、また係る置換基同士が互いに結合して環を形成してもよい。

【0026】上記炭素数 1～10 の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラールキル基等が挙げられ、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロアルキル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；ベンジル基、ネオフィル基等のアラールキル基等が例示される。これらの中でもアルキル基が好ましい。置換シクロペンタジエニル基の好適なものとしては、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、*n*-ヘキシルシクロペンタジエニル基、1,3-ジメチルシクロペンタジエニル基、1,3-*n*-ブチルメチルシクロペンタジエニル基、1,3-*n*-プロピルメチルエチルシクロペンタジエニル基などが具体的に挙げられる。本発明の置換シクロペンタジエニル基としては、これらの中でも炭素数 3 以上のアルキル基が置換したシクロペンタジエニル基が好ましく、特に 1,3-置換シクロペンタジエニル基が好ましい。置換基同士が互いに結合して 1 または 2 以上の環を形成する場合の置換シクロペンタジエニル基としては、インデニル基、炭素数 1～8 の炭化水素基 (アルキル基等) 等の置換基により置換された置換インデニル基、ナフチル基、炭素数 1～8 の炭化水素基 (アルキル基等) 等の置換基により置換された置換ナフチル基、炭素数 1～8 の炭化水素基 (アルキル基等) 等の置換基により置換された置換フルオレニル基等が好適なものとして挙げられる。

【0027】シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期律表第 IV 族の遷移金属化合物の遷移金属としては、ジルコニウム、チタン、ハフニウム等が挙げられ、特にジルコニウムが好ましい。該遷移金属化合物

は、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては通常 1～3 個を有し、また 2 個以上有する場合は架橋基により互いに結合していてもよい。なお、係る架橋基としては炭素数 1～4 のアルキレン基、アルキルシランジイル基、シランジイル基などが挙げられる。

【0028】周期律表第 IV 族の遷移金属化合物においてシクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子としては、代表的なものとして、水素、炭素数 1～20 の炭化水素基 (アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルアリール基、アラールキル基、ポリエニル基等)、ハロゲン、メタアルキル基、メタアリール基などが挙げられる。

【0029】これらの具体例としては以下のものがある。ジアルキルメタロセンとして、ビス (シクロペンタジエニル) チタニウムジメチル、ビス (シクロペンタジエニル) チタニウムジフェニル、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジフェニル、ビス (シクロペンタジエニル) ハフニウムジメチル、ビス (シクロペンタジエニル) ハフニウムジフェニルなどがある。モノアルキルメタロセンとしては、ビス (シクロペンタジエニル) チタニウムメチルクロライド、ビス (シクロペンタジエニル) チタニウムフェニルクロライド、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムメチルクロライド、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムフェニルクロライドなどがある。また、モノシクロペンタジエニルチタノセンであるペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、ペンタエチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジフェニルなどが挙げられる。

【0030】置換ビス (シクロペンタジエニル) チタニウム化合物としては、ビス (インデニル) チタニウムジフェニルまたはジクロライド、ビス (メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジフェニルまたはジクロライド、ジアルキル、トリアルキル、テトラアルキルまたはペンタアルキルシクロペンタジエニルチタニウム化合物としては、ビス (1,2-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジフェニルまたはジクロライド、ビス (1,2-ジエチルシクロペンタジエニル) チタニウムジフェニルまたはジクロライドまたは他のジハライド錯体、シリコン、アミンまたは炭素連結シクロペンタジエニル錯体としてはジメチルシリルジシクロペンタジエニルチタニウムジフェニルまたはジクロライド、メチレンジシクロペンタジエニルチタニウムジフェニルまたはジクロライド、他のジハライド錯体が挙げられる。

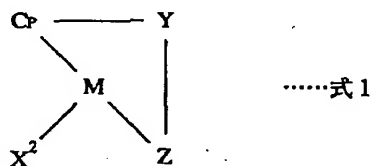
【0031】ジルコノセン化合物としては、ペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロライド、ペンタエチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロライド、ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル)

ジルコニウムジフェニル、アルキル置換シクロペンタジエンとしては、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、それらのハロアルキルまたはジハライド錯体、ジアルキル、トリアルキル、テトラアルキルまたはペンタアルキルシクロペンタジエンとしてはビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(1,2-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、およびそれらのジハライド錯体、シリコン、炭素連結シクロペンタジエン錯体としては、ジメチルシリルジシクロペンタジエニルジルコニウムジメチルまたはジハライド、メチレンジシクロペンタジエニルジルコニウムジメチルまたはジハライド、メチレンジシクロペンタジエニルジルコニウムジメチルまたはジハライドなどが挙げられる。

【0032】さらに他のメタロセンとしては、ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド、ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジメチル、ビス(シクロペンタジエニル)バナジウムジクロライドなどが挙げられる。

【0033】本発明の他の周期律表第IV族の遷移金属化合物の例として、下記一般式で示されるシクロペンタジエニル骨格を有する配位子とそれ以外の配位子および遷移金属原子が環を形成するものも挙げられる。

【化1】



式中、Cpは前記シクロペンタジエニル骨格を有する配位子、Xは水素、ハロゲン、炭素数1~20のアルキル基、アリールシリル基、アリールオキシ基、アルコキシ基、アミド基、シリルオキシ基等を表し、YはSiR<sub>2</sub>、CR<sub>2</sub>、SiR<sub>2</sub>SiR<sub>2</sub>、CR<sub>2</sub>CR<sub>2</sub>、CR=CR、SiR<sub>2</sub>CR<sub>2</sub>、BR<sub>2</sub>、BRからなる群から選ばれる2価基、Zは-O-、-S-、-NR-、-PR-またはOR、SR、NR<sub>2</sub>、PR<sub>2</sub>からなる群から選ばれる2価中性リガンドを示す。ただし、Rは水素または炭素数1~20のアルキル基、アリール基、シリル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、またはY、ZまたはYとZの双方からの2個またはそれ以上のR基は縮合環系を形成するものである。Mは周期律表第IV族の遷移金属原子を表す。

【0034】式1で表される化合物の例として、(t-ブチルアミド)(テトラメチルシクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルジルコニウムジクロライド、(t-ブチルアミド)(テトラメチルシクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルチタンジクロライド、(メチルアミド)(テトラメチルシクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルジルコニウムジクロライド、(メチルアミド)(テトラメチルシクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルチタンジクロライド、(エチルアミド)(テトラメチルシクロペンタジエニル)メチレンジシクロライド、(t-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチルシクロペンタジエニル)シランチタンジクロライド、(t-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチルシクロペンタジエニル)シランジルコニウムジベンジル、(ベンジルアミド)ジメチル(テトラメチルシクロペンタジエニル)シランチタンジクロライド、(フェニルホスフィド)ジメチル(テトラメチルシクロペンタジエニル)シランチタンジクロライドなどが挙げられる。

【0035】本発明でいう助触媒としては、前記周期律表第IV族の遷移金属化合物を重合触媒として有効になしうる、または触媒的に活性化された状態のイオン性電荷を均衡させるものをいう。本発明において用いられる助触媒としては、有機アルミニウムオキシ化合物のベンゼン可溶のアルミノキサンやベンゼン不溶の有機アルミニウムオキシ化合物、ホウ素化合物、酸化ランタンなどのランタノイド塩、酸化スズ等が挙げられる。これらの中でもアルミノキサンが最も好ましい。

【0036】また、触媒は無機又は有機化合物の担体に担持して使用されてもよい。該担体としては無機または有機化合物の多孔質酸化物が好ましく、具体的にはSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、ZnO、BaO、ThO<sub>2</sub>等またはこれらの混合物が挙げられ、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>-MgO、SiO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等が挙げられる。

【0037】有機アルミニウム化合物として、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；ジアルキルアルミニウムハライド；アルキルアルミニウムセスキハライド；アルキルアルミニウムジハライド；アルキルアルミニウムハイドライド、有機アルミニウムアルコキサイド等が挙げられる。

【0038】本発明の特殊なエチレン単独重合体またはエチレン・α-オレフィン共重合体(A2)の製造は、好ましくは以下のD1~D5の触媒で重合することが望ましい。

D1: 一般式M<sup>1</sup>R<sup>1</sup><sub>p</sub>(OR<sup>2</sup>)<sub>q</sub>X<sup>1</sup><sub>4-p-q</sub>で表される化合物(式中M<sup>1</sup>はジルコニウム、チタン、ハフニウムを示し、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はそれぞれ炭素数1~24の炭化水素基、X<sup>1</sup>はハロゲン原子を示し、pおよびqはそれぞれ0≤p<4、0≤p+q≤4の範囲を満たすを整理)

D2: 一般式M<sup>1</sup>R<sup>1</sup><sub>p</sub>(OR<sup>2</sup>)<sub>q</sub>X<sup>1</sup><sub>4-p-q</sub>で表される化合物(式中M<sup>1</sup>はジルコニウム、チタン、ハフニウムを示し、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はそれぞれ炭素数1~24の炭化水素基、X<sup>1</sup>はハロゲン原子を示し、pおよびqはそれぞれ0≤p<4、0≤p+q≤4の範囲を満たすを整理)

数である)。

D2: 一般式  $Me^2R^3_m(OR^4)_nX^{2z-m-n}$  で表される化合物(式中  $Me^2$  は周期律表第Ⅰ～Ⅲ族元素、 $R^3$  および  $R^4$  はそれぞれ炭素数1～24の炭化水素基、 $X^2$  はハロゲン原子または水素原子(ただし、 $X^2$  が水素原子の場合は  $Me^2$  は周期律表第Ⅲ族元素の場合に限る)を示し、 $z$  は  $Me^2$  の価数を示し、 $m$  および  $n$  はそれぞれ  $0 \leq m \leq z$ 、 $0 \leq n \leq z$  の範囲を満たす整数であり、かつ、 $0 \leq m+n \leq z$  である)。

D3: 共役二重結合を持つ有機環状化合物。

D4:  $Al-O-Al$  結合を含む変性有機アルミニウムオキシ化合物。

D5: 無機担体および/又は粒子状ポリマー担体を相互に接触させて得られる触媒。

【0039】以下、さらに詳説する。上記触媒成分D1の一般式  $Me^1R^1_p(OR^2)_qX^{14-p-q}$  で表される化合物の式中、 $Me^1$  はジルコニウム、チタン、ハフニウムを示し、これらの遷移金属の種類は限定されるものではなく、複数を用いることもできるが、共重合体の耐候性の優れるジルコニウムが含まれることが特に好ましい。 $R^1$  および  $R^2$  はそれぞれ炭素数1～24の炭化水素基で、好ましくは炭素数1～12、さらに好ましくは1～8である。具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基などのアルキル基; ビニル基、アリル基などのアルケニル基; フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、インデニル基、ナフチル基などのアリール基; ベンジル基、トリチル基、フェネチル基、スチリル基、ベンズヒドリル基、フェニルブチル基、ネオフィル基などのアラルキル基などが挙げられる。これらは分岐があってもよい。 $X^1$  はフッ素、ヨウ素、塩素および臭素などのハロゲン原子を示す。 $p$  および  $q$  はそれぞれ、 $0 \leq p < 4$ 、 $0 \leq p+q \leq 4$  の範囲を満たす整数である。

【0040】上記触媒成分D1の一般式で示される化合物の例としては、テトラメチルジルコニウム、テトラエチルジルコニウム、テトラベンジルジルコニウム、テトラプロポキシジルコニウム、トリプロポキシモノクロロジルコニウム、テトラブトキシジルコニウム、テトラブトキシチタン、テトラブトキシハフニウムなどが挙げられ、特にテトラプロポキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウムなどの  $Zr(OR)_4$  化合物が好ましく、これらを2種以上混合して用いても差し支えない。

【0041】上記触媒成分D2の一般式  $Me^2R^3_m(OR^4)_nX^{2z-m-n}$  で表される化合物の式中  $Me^2$  は周期律表第Ⅰ～Ⅲ族元素を示し、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ホウ素、アルミニウムなどである。 $R^3$  および  $R^4$  はそれぞれ炭素数1～24の炭化水素基、好ましくは炭素数1～12、さらに好ましくは1～8であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基

などのアルキル基; ビニル基、アリル基などのアルケニル基; フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、インデニル基、ナフチル基などのアリール基; ベンジル基、トリチル基、フェネチル基、スチリル基、ベンズヒドリル基、フェニルブチル基、ネオフィル基などのアラルキル基などが挙げられる。これらは分岐があってもよい。 $X^2$  はフッ素、ヨウ素、塩素および臭素などのハロゲン原子または水素原子を示すものである。ただし、 $X^2$  が水素原子の場合は  $Me^2$  はホウ素、アルミニウムなどに例示される周期律表第Ⅲ族元素の場合に限るものである。また、 $z$  は  $Me^2$  の価数を示し、 $m$  および  $n$  はそれぞれ、 $0 \leq m \leq z$ 、 $0 \leq n \leq z$  の範囲を満たす整数であり、かつ、 $0 \leq m+n \leq z$  である。

【0042】上記触媒成分D2の一般式で示される化合物の例としては、メチルリチウム、エチルリチウムなどの有機リチウム化合物; ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、メチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムクロライドなどの有機マグネシウム化合物; ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛などの有機亜鉛化合物; トリメチルボロン、トリエチルボロンなどの有機ボロン化合物; トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、ジエチルアルミニウムエトキサイド、ジエチルアルミニウムハイドライドなどの有機アルミニウム化合物等の誘導体が挙げられる。

【0043】上記触媒成分D3の共役二重結合を持つ有機環状化合物には、環状で共役二重結合を2個以上、好ましくは2～4個、さらに好ましくは2～3個有する環を1個または2個以上もち、全炭素数が4～24、好ましくは4～12である環状炭化水素化合物; 前記環状炭化水素化合物が部分的に1～6個の炭化水素残基(典型的には、炭素数1～12のアルキル基またはアラルキル基)で置換された環状炭化水素化合物; 共役二重結合を2個以上、好ましくは2～4個、さらに好ましくは2～3個有する環を1個または2個以上もち、全炭素数が4～24、好ましくは4～12である環状炭化水素基を有する有機ケイ素化合物; 前記環状炭化水素基が部分的に1～6個の炭化水素残基またはアルカリ金属塩(ナトリウムまたはリチウム塩)で置換された有機ケイ素化合物が含まれる。特に好ましくは分子中のいずれかにシクロペンタジエン構造をもつものが望ましい。

【0044】上記の好適な化合物としては、シクロペンタジエン、インデン、アズレンまたはこれらのアルキル、アリール、アラルキル、アルコキシまたはアリールオキシ誘導体などが挙げられる。また、これらの化合物がアルキレン基(その炭素数は通常2～8、好ましくは2～3)を介して結合(架橋)した化合物も好適に用い



られる。

【0045】環状炭化水素基を有する有機ケイ素化合物は、下記一般式で表示することができる。



ここで、Aはシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基で例示される前記環状水素基を示し、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基などのアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基；フェニル基などのアリール基；フェノキシ基などのアリールオキシ基；ベンジル基などのアラルキル基で示され、炭素数1～24、好ましくは1～12の炭化水素残基または水素を示し、Lは1≤L≤4、好ましくは1≤L≤3である。

【0046】上記成分D3の有機環状炭化水素化合物の具体例として、シクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン、エチルシクロペンタジエン、1,3-ジメチルシクロペンタジエン、インデン、4-メチル-1-インデン、4,7-ジメチルインデン、シクロヘプタトリエン、メチルシクロヘプタトリエン、シクロオクタテトラエン、アズレン、フルオレン、メチルフルオレンのような炭素数5～24のシクロポリエンまたは置換シクロポリエン、モノシクロペンタジエニルシラン、ビスシクロペンタジエニルシラン、トリスシクロペンタジエニルシラン、モノインデニルシラン、ビスインデニルシラン、トリスインデニルシランなどが挙げられる。

【0047】触媒成分D4のA1-O-A1結合を含む変性有機アルミニウムオキシ化合物とは、アルキルアルミニウム化合物と水とを反応させることにより、通常アルミノキサンと称される変性有機アルミニウムオキシ化合物が得られ、分子中に通常1～100個、好ましくは1～50個のA1-O-A1結合を含有する。また、変性有機アルミニウムオキシ化合物は線状でも環状でもいづれでもよい。

【0048】有機アルミニウムと水との反応は通常不活性炭化水素中で行われる。該不活性炭化水素としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の脂肪族、脂環族、芳香族炭化水素が好ましい。水と有機アルミニウム化合物との反応比（水/A1モル比）は通常0.25/1～1.2/1、好ましくは0.5/1～1/1であることが望ましい。

【0049】触媒成分D5の無機物担体および/または粒子状ポリマー担体とは、炭素質物、金属、金属酸化物、金属塩化物、金属炭酸塩またはこれらの混合物あるいは熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等が挙げられる。該無機物担体に用いることができる好適な金属としては、鉄、アルミニウム、ニッケルなどが挙げられる。具体的には、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、ZnO、BaO、ThO<sub>2</sub>等また

はこれらの混合物が挙げられ、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>-MgO、SiO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等が挙げられる。これらの中でもSiO<sub>2</sub>およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる群から選択された少なくとも1種の成分を主成分とするものが好ましい。また、有機化合物としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれも使用でき、具体的には、粒子状のポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ（メタ）アクリル酸メチル、ポリスチレン、ポリノルボルネン、各種天然高分子およびこれらの混合物等が挙げられる。

【0050】上記無機物担体および/または粒子状ポリマー担体は、このまま使用することもできるが、好ましくは予備処理としてこれらの担体を有機アルミニウム化合物やA1-O-A1結合を含む変性有機アルミニウムオキシ化合物などに接触処理させた後に成分D5として用いることもできる。

【0051】上記本発明のエチレン単独重合体またはエチレン・α-オレフィン共重合体（A2）は分子量分布が狭く、組成分布が適度な広さを有し、機械的強度が強く、ヒートシール性、抗ブロッキング性に優れしかも耐熱性の良い重合体である。

【0052】本発明のエチレン単独重合体またはエチレン・α-オレフィン共重合体（A）の製造方法は、前記触媒の存在下、実質的に溶媒の存在しない気相重合法、スラリー重合法、溶液重合法等で製造され、実質的に酸素、水等を断った状態で、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素等に例示される不活性炭化水素溶媒の存在下または不存在下で製造される。重合条件は特に限定されないが、重合温度は通常15～350℃、好ましくは20～200℃、さらに好ましくは50～110℃であり、重合圧力は低中圧法の場合通常常圧～70kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは常圧～20kg/cm<sup>2</sup>Gであり、高圧法の場合通常1500kg/cm<sup>2</sup>G以下が望ましい。重合時間は低中圧法の場合通常3分～10時間、好ましくは5分～5時間程度が望ましい。高圧法の場合、通常1分～30分、好ましくは2分～20分程度が望ましい。また、重合は一段重合法はもちろん、水素濃度、モノマー濃度、重合圧力、重合温度、触媒等の重合条件が互いに異なる2段階以上の多段重合法など特に限定されるものではない。

【0053】本発明における（B）他のエチレン系重合体とは、高圧ラジカル重合によるエチレン系重合体（B1）および/または密度が0.86～0.97g/cm<sup>3</sup>のエチレン-α-オレフィン共重合体（B2）を包含するものである。

【0054】上記（B1）高圧ラジカル重合法によるエチレン系重合体とは、高圧ラジカル重合法による密度

0.91~0.94 g/cm<sup>3</sup>のエチレン単独重合体（低密度ポリエチレン）、エチレン・ビニルエステル共重合体およびエチレンと $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸またはその誘導体との共重合体等が挙げられる。

【0055】該（B11）低密度ポリエチレン（以下LDPEと称す）は、MFRが0.05~50 g/10分、好ましくは0.1~30 g/10分の範囲で選択される。この範囲内であれば組成物の熔融張力が適切な範囲となり押出ラミネート成形等が容易である。該LDPEの密度は0.91~0.94 g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.912~0.935 g/cm<sup>3</sup>、さらに好ましくは0.912~0.930 g/cm<sup>3</sup>の範囲で選択される。また、分子量分布（Mw/Mn）は3.0~12、好ましくは4.0~8.0である。これらLDPEの製法は、公知の高圧ラジカル重合法により製造され、チューブラー法、オートクレーブ法のいずれでもよい。

【0056】また、上記（B12）エチレン・ビニルエステル共重合体とは、高圧ラジカル重合法で製造され、エチレンを主成分とし、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、カブロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオル酢酸ビニルなどのビニルエステル単量体との共重合体である。これらの中でも特に好ましいものとしては、酢酸ビニルを挙げることができる。エチレン50~99.5重量%、ビニルエステル0.5~50重量%、他の共重合可能な不飽和単量体0~49.5重量%からなる共重合体が好ましい。さらにビニルエステル含有量は3~20重量%、特に好ましくは5~15重量%の範囲で選択される。これら共重合体のMFRは、0.1~50 g/10分、好ましくは0.3~30 g/10分の範囲で選択される。

【0057】さらに上記（B13）エチレンと $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸またはその誘導体との共重合体の代表的な共重合体としては、エチレン・（メタ）アクリル酸またはそのアルキルエステル共重合体が挙げられ、これらのモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、メタクリル酸イソプロピル、アクリル酸-n-ブチル、メタクリル酸-n-ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、メタクリル酸ステアリル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル等を挙げることができる。この中でも特に好ましいものとして（メタ）アクリル酸のメチル、エチル等のアルキルエステルを挙げることができる。特に（メタ）アクリル酸エステル含有量は3~20重量%、好ましくは5~15重量%の範囲である。これら共重合体のMFRは、0.1~30 g/10分、好ましくは0.2~20 g/10分の範囲で選択される。

【0058】本発明の他のエチレン系重合体の密度が0.86~0.97 g/cm<sup>3</sup>のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体（B2）とは、従来公知のチーグラ-系触媒あるいはフィリップス系触媒等を用いる、高・中・低圧法およびその他の公知の方法によるエチレンと炭素数3~12の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体である。これは、

（A）成分より一般的には分子量分布あるいは組成分布が広く、密度が0.94~0.97 g/cm<sup>3</sup>の高密度ポリエチレン、0.91~0.94 g/cm<sup>3</sup>の線状低密度ポリエチレン（以下LLDPEと称す）、密度が0.86~0.91 g/cm<sup>3</sup>の超低密度ポリエチレン（以下VLDPEと称す）、密度が0.86~0.91 g/cm<sup>3</sup>のエチレン・プロピレン共重合体ゴム、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体ゴム等のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴムを包含する。

【0059】本発明における高密度ポリエチレンは、密度が0.94~0.97 g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.95~0.97 g/cm<sup>3</sup>、メルトフローレートが0.01~50 g/10分、好ましくは0.05~30 g/10分、特に好ましくは0.1~20 g/10分である。

【0060】上記LLDPEとは、密度が0.91~0.94 g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.91~0.93 g/cm<sup>3</sup>の範囲のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体であり、MFRが0.05~50 g/10分、好ましくは0.1~30 g/10分の範囲で選択される。分子量分布（Mw/Mn）は特に限定はないが、3.0~13、好ましくは3.5~8.0の範囲にあるのが一般的である。上記LLDPEの $\alpha$ -オレフィンは、炭素数3~20、好ましくは炭素数4~12、さらに好ましくは炭素数6~12の範囲の $\alpha$ -オレフィンであり、具体的にはプロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン等が挙げられる。上記MFRが0.05 g/10分未満では、成形加工性が悪化し、50 g/10分を超えるものは耐衝撃性やヒートシール特性等が低下する虞を生じる。

【0061】また上記VLDPEとは、密度が0.86~0.91 g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.88~0.905 g/cm<sup>3</sup>の範囲のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体であり、MFRが0.01~50 g/10分、好ましくは0.1~30 g/10分の範囲で選択される。該VLDPEは、線状低密度ポリエチレン（LLDPE）とエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴム（EPR、EPDM）の中間の性状を示すポリエチレンであり、示差走査熱量測定法（DSC）による最大ピーク温度（Tm）60℃以上、好ましくは、100℃以上、かつ沸騰n-ヘキサン不溶分10重量%以上の性状を有する特定のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体であり、LLDPEが示す高結晶部分とエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴムが示す非晶部分とを合わせ持つ樹脂であって、前者の特徴である耐衝撃性、耐熱性などと、後者の特徴であるゴ

ム状弾性、耐低温衝撃性などがバランスよく共存している。

【0062】また上記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴムとは、密度が0.86~0.91g/cm<sup>3</sup>未満のエチレン・プロピレン共重合体ゴム、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体ゴム等が挙げられ、該エチレン・プロピレン系ゴムとしては、エチレン及びプロピレンを主成分とするランダム共重合体(EPM)、および第3成分としてジエンモノマー(ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネン等)を加えたものを主成分とするランダム共重合体(EPDM)が挙げられる。

【0063】上記(B)他のエチレン系重合体のなかでも、高圧ラジカル重合による低密度ポリエチレンおよびまたは密度が0.86~0.94g/cm<sup>3</sup>のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体が好ましい。

【0064】本発明における樹脂組成物の(A)成分と(B)成分の配合割合は、(A)成分が98~20重量%、(B)成分が2~80重量%、好ましくは(A)成分が90~60重量%、(B)成分が10~40重量%、さらに好ましくは(A)成分が85~70重量%、(B)成分が15~30重量%である。該組成物の(A)成分の配合量が98重量%を超える場合には、ドロダウニング、ネックイン等の成形加工性が劣るものとなり、20重量%より少ない場合には、突刺強度、低温ヒートシール性、ヒートシール強度、夾雑物ヒートシール性等のヒートシール特性、ホツタック性等が改良されない虞がある。

【0065】上記本発明の組成物の具体的な例としては、(A1+B11)、(A2+B11)、(A1+B11+B21)、(A2+B11+B21)、(A1+B12+B21)、(A2+B12+B21)、(A1+B11+B22)、(A2+B11+B22)、(A1+A2+B11)、(A1+A2+B11+B21)、(A1+A2+B11+B22)などの種々の組み合わせが挙げられる(ただし、A1:本発明のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、A2:本発明の他のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、B11:LDPE、B12:EV A、B21:LLDPE、B22:VLDPEを示す)。特に(A1またはA2+B11+B21)、(A1+B11+B22)、すなわち、本発明のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体(A1またはA2)とLDPE、LLDPEの組み合わせの場合の配合量は(A)成分60~90重量%、(B1)成分5~35重量%、(B2)成分5~35重量%の範囲で選択されることが望ましい。

【0066】上記本発明の(A)成分と(B)成分を含む組成物は、(c1)メルトフロレート(MFR)が1~100g/10分、(c2)190℃におけるダイスウエル比(DSR)が1.10~3.00、(c3)190℃における熔融張力(MT)が0.5~4.0gの

範囲であることが望ましい。上記(c1)MFRが1g/10分未満であると成形加工性が劣り、100g/10分を超えるものは突刺強度等の機械的強度が改良されない虞がある。また、(c2)ダイスウエル比(DSR)が1.10未満であるとネックインが大きく、3.00を超える場合には高速成形性に難がある。(c3)熔融張力(MT)が0.5g未満であるとドロダウニングが劣り、4.0gを超えるものは高速成形性が低下する虞がある。

【0067】本発明の組成物においては、上記(A)成分として、(A1)成分を用いた際には、(c1)メルトフロレート(MFR)が1~50g/10分、好ましくは1.5~40g/10分、さらに好ましくは2.0~30g/10分の範囲、(c2)190℃におけるダイスウエル比(DSR)が1.30~3.00、好ましくは1.30~2.80、さらに好ましくは1.30~2.50の範囲、(c3)190℃における熔融張力(MT)が0.5~4.0g、好ましくは0.5~3.5gの範囲であることが望ましい。

【0068】本発明の組成物においては、上記(A)成分として、(A2)成分を用いた際には、(c1)メルトフロレート(MFR)が1~50g/10分、好ましくは1.5~40g/10分、さらに好ましくは2.0~30g/10分の範囲、(c2)190℃におけるダイスウエル比(DSR)が1.10~2.00、好ましくは1.10~1.70、さらに好ましくは1.10~1.65の範囲、(c3)190℃における熔融張力(MT)が0.5~4.0g、好ましくは0.5~2.5gの範囲であることが望ましい。

【0069】本発明の組成物の配合は従来の樹脂組成物配合法として一般に用いられる公知の方法により配合することができる。その一例としては(A)成分、(B)成分、およびその他の添加可能なポリオレフィン樹脂等をフィルム成形時に単にドライブレンドすることにより行える。また、他の例としては(A)成分、(B)成分および所望により各種添加剤をタンブラー、リボンブレンダーまたはヘンシェルミキサー等の混合機を使用してドライブレンドした後、単軸押出機、二軸押出機等の連続式熔融混練機をにより熔融混合し、押出してペレットを調製することによって該樹脂組成物を得ることができる。

【0070】本発明の第1層の基材層としては、上質紙、クラフト紙、薄葉紙、ケント紙等の紙、アルミニウム箔等の金属箔、セロファン、織布、不織布、延伸ナイロン、無延伸ナイロン、特殊ナイロン(MXD6等)、K-ナイロン(ポリフッ化ビニリデンコート)等のナイロン系基材、延伸PET、無延伸PET、K-PET、アルミニウム蒸着PET(VMPET)等のPET(ポリエチレンテレフタレート)系基材、延伸PP(OPP)、無延伸PP(CPP)、アルミニウム蒸着PP、

K-PP、共押出フィルムPP等のポリプロピレン系基材、LDPEフィルム、LLDPE、EVAフィルム、延伸LDPEフィルム、延伸HDPEフィルム、ポリスチレン系フィルム等の合成樹脂フィルム系基材等が挙げられ、これらは印刷されたものでも差し支えない。

【0071】本発明の第II層のバリアー性材料層は、酸素等の気体類あるいは水蒸気等を遮断して内容物の劣化を防ぐ材料であり、ポリアミドフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、アルミニウム蒸着フィルム、アルミニウム箔等の金属箔、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物等が挙げられる。特に気体透過性および水蒸気透過性が小さいアルミニウム箔、気体透過性が小さいエチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物が好ましい。これらの材料は前記基材、例えば、アルミニウム蒸着PET (VMPE T)、アルミニウム蒸着PPなどのバリアー性を有する基材と重複しても差し支えない。また、これらの材料と他の基材等の接着性が悪い場合には、オゾン処理、コロナ放電処理、界面活性剤の塗布等の表面処理により二次加工性を高めてもよい。

【0072】本発明の積層体とは、前記基材層からなる第I層と、バリアー性材料層からなる第II層および特定のエチレン単重合体またはエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体組成物のシーラント層からなる第III層を含む積層体からなるものであり、場合により、基材層とバリアー性材料層との間、またはバリアー性材料層とシーラント層との間、さらには基材の外側にポリラミと称されるポリエチレン等のポリオレフィン層やアイオノマー樹脂、各種のポリオレフィンおよび/またはゴムに不飽和カルボン酸またはその誘導体をグラフト変性させた酸変性ポリオレフィン層等の層を設けたりしてもよい。上記積層体の具体例としては、紙/PEラミ/AI/SS、紙/PEラミ/AI/PEラミ/SS、紙/酸変性PE/EVOH/SS、K-PP/PEラミ/AI/SS、K-ナイロン/酸変性PE/EVOH/SS、延伸HDPE/酸変性PE/EVOH/SS、不織布/酸変性PE/EVOH/SS等があげられる(ただし、PEラミ:ポリエチレン系樹脂のラミネート層、AI:アルミニウム箔、酸変性PE:無水マレイン酸変性ポリエチレン、SS:本発明のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体組成物からなるシーラント層を示す)。

【0073】本発明の積層体を製造する方法としては、第I層と第II層をドライラミネート成形によって貼り合わせ、該基材の第II層側に第III層をドライラミネートあるいは押出ラミネート成形によって積層する方法、第I層の基材に、第II層をサンド基材としてエチレン系重合体を押出ラミネート成形にて積層した後に、第III層を押出ラミネート成形にて積層する方法、あるいはその際に第II層と第III層の間に接着剤および/またはエチレン系重合体を介在させる方法をはじめ、種々の方法で

行なっても良い。本発明の積層体のシーラント層を、押出ラミネート成形によって成形する場合には、特に制限されるものではないが、特に本発明のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体においては、モダンマシナリー(株)製90mmφ押出機を用い、例えば、実施例に示すように、Tダイ面長900mm、リップギャップ0.8mm、アアーギャップ、120mm、成形樹脂温度270~280℃、冷却ロール温度20℃として成形を行った場合、成形厚み30 $\mu$ m、巻取速度60m/minにおけるラミネート膜の幅をTダイの面長から差し引いた長さ(ネックイン)が150mm未満であり、また、ドローダウンとして、成形厚み30 $\mu$ mにおける膜割れが起こらない最高巻取速度が140m/min以上を達成することができる。

【0074】本発明においては、防曇剤、有機あるいは無機フィラー、酸化防止剤、有機あるいは無機系顔料、紫外線防止剤、(不)飽和脂肪酸アミド、(不)飽和高級脂肪酸の金属塩等の滑剤、分散剤、核剤、架橋剤などの公知の添加剤を、本願発明の特性を本質的に阻害しない範囲で添加することができる。

#### 【0075】

【実施例】以下に実施例および比較例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【0076】実施例および比較例における試験法は以下のとおりである。

#### (物性試験方法)

密度 : JIS K6760準拠。

MFR : JIS K6760準拠。

Mw/Mn : GPC (ウオーターズ150型) ODC B 135℃ カラム: 東ソー(株)製GMMHR-H (S) PS標準試料による検量線法による。

NMR : 日本電子(株)製 GX-270, ODC B 135℃で測定。

#### 【0077】(ラミネート成形性評価)

ネックイン(NI): 押出機の成形条件を30 $\mu$ m厚、60m/minに固定し、基材にラミネートする。そのときの第III(シーラント)層のラミネート膜の幅(W)を測定し、ダイ幅をW<sub>0</sub>として、次式よりNIを計算する。

$$NI = W_0 - W \quad (\text{mm})$$

ドローダウン(DD): 成形厚を30 $\mu$ mに固定し、引取速度を徐々に上げたとき、第3(シーラント層)のラミネートフィルムが破れない最高引取速度を測定する。

#### 【0078】(積層体評価法)

突刺試験 : JAS 1019Aに準拠した。貫通部は半径1mmφの半球状のものをを用いた。サンプルのシール面側からと、基材側からの両方について、貫通速度100mm/minにて、貫通時の荷重を測定した。

低温ヒートシール性: ヒートシール試験器(テスター産

業(株)製)シール幅5mm、圧力2kg/cm<sup>2</sup>でシール温度を5℃刻みで1秒間シール後放冷。シール部を15mm幅に短冊状に切り出し、引張試験機にて300mm/minでシール部を剥離し、その際の荷重が500gとなる温度を内挿により求めた。この温度が低い方が低温ヒートシール性に優れたものである。

ヒートシール強度：前述のヒートシーラーを用い、圧力2kg/cm<sup>2</sup>、シール温度150℃、シール時間3秒でヒートシールした後、放冷した。シール部を15mm幅に短冊状に切り出し、引張試験機にて300mm/minでシール部を剥離し、強度を求めた。

ホットタック性：前述のヒートシーラーを用い、圧力2kg/cm<sup>2</sup>、シール時間1.0秒でヒートシールし、シール直後、それぞれのフィルムの片端につけた重り(60g×2)荷重し、ヒートシール部の剥離が完全に止まるまで剥離し、剥離した長さを測定した。この長さが短いほどホットタック性がよい。剥離した長さが10cm未満の温度の範囲を内挿により求めた。

【0079】(エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体A1の製造)攪拌機を付したステンレス製オートクレーブを窒素置換し精製トルエンを入れた。次いで、1-ヘキセンを添加し、更にエチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド(Zrとして0.02mol)メチルアルモキサン[MAO](MAO/Zr=100[モル比])の混合溶液を加えた後、80℃に昇温した。次ぎにエチレンを張り込み重合を開始した。エチレンを連続的に重合しつつ全圧を維持して1時間重合を行い、(A1)エチレン・1-ヘキセン共重合体を得た。

(A1)エチレン・1-ヘキセン共重合体

(a1)密度=0.907g/cm<sup>3</sup>

(a2)MFR=11g/10min

(a3)分子量分布(Mw/Mn)=2.4

(a4)組成分布パラメーター(Cb)=1.05

(a5)TREFピーク温度=82.9℃

【0080】(エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体A2の製造)

(固体触媒の調製)窒素下で電磁誘導攪拌機付き触媒調製器(No.1)に精製トルエンを加え、ついでジプロボキシジクロロジルコニウム(Zr(OPr)2Cl2)28gおよびメチルシクロペンタジエン48gを加え、0℃に系を保持しながらトリデシルアルミニウムを45gを滴下し、滴下終了後、反応系を50℃に保持して16時間攪拌した。この溶液をA液とした。次に窒素下で別の攪拌器付き触媒調製器(No.2)に精製トルエンを加え、前記A溶液と、ついでメチルアルミノキサン6.4molのトルエン溶液を添加し反応させた。これをB液とした。次に窒素下で攪拌器付き調製器(No.1)に精製トルエンを加え、ついであらかじめ400℃で所定時間焼成処理したシリカ(富士デピソン社製、グレード#952、表面積300m<sup>2</sup>/g)1400gを加えた

後、前記B溶液の全量を添加し、室温で攪拌した。ついで窒素ブローにて溶媒を除去して流動性の良い固体触媒粉末を得た。これを触媒Dとした。

【0081】(試料の重合)連続式の流動床気相法重合装置を用い、重合温度70℃、全圧20kgf/cm<sup>2</sup>Gでエチレンと1-ヘキセンの共重合を行った。前記触媒Dを連続的に供給して重合を行い、系内のガス組成を一定に保つため、各ガスを連続的に供給しながら重合を行った。生成した共重合体を樹脂成分A2とする。樹脂成分A2の物性は以下に示すとおりである。

(A2)エチレン・1-ヘキセン共重合体

(a1)密度=0.910g/cm<sup>3</sup>

(a2)MFR=11g/10min

(a3)分子量分布(Mw/Mn)=2.6

(a4)組成分布パラメーターCb=1.22

(a5)TREFピーク温度=83.2、96.5℃

(a6)d=0.008logMFR=0.902

ODCB可溶分(%)=1.5<9.8×10<sup>3</sup>×(0.9300-d+0.008logMFR)<sup>2</sup>+2.0

【0082】(他のエチレン系重合体)物性値は表2に示した。

B11：高圧法低密度ポリエチレン(MFR=7.0、密度=0.917、日本ポリオレフィン(株)製)；LDPE

B12：高圧法エチレン-酢酸ビニル共重合体(酢酸ビニル濃度5重量%、MFR=5.0、密度=0.923、日本ポリオレフィン(株)製)；EVA

B21：線状低密度ポリエチレン重合体(気相法テグラ触媒品、コモノマー：ブテン-1、MFR=7.0、密度=0.920、日本ポリオレフィン(株)製)；LLDPE

【0083】[実施例1]樹脂成分A2のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体および樹脂成分B11のLDPEを重量比で75:25の割合で配合した組成物に対して、酸化防止剤0.09重量部、ステアリン酸カルシウム(日本油脂(株)製)0.1重量部を加え、ヘンシェルミキサーで約30秒間均一に混合した後ペレット化し、組成物C1を得た。第I層として52.3g/cm<sup>3</sup>の上質紙を基材とし、第II層をサンド基材として7μm厚のアルミニウム箔を用い、B11のLDPEを樹脂温度300~315℃、厚さ15μmで押出サンドラミネートした。この積層体のアルミニウム箔側にさらに第III層として、組成物C1を樹脂温度280~290℃、厚さ30μmでラミネートして最終的な積層体を得た。次に引取速度を60m/minとし、ネックイン(NI)を測定し、その後さらに速度を上げ、ドローダウン(DD)を測定した。評価結果を表1に示した。

【0084】[実施例2]第II層、サンド基材として厚さ15μmのEVOHフィルムを用い実施例1と同様の操作を行った。評価結果を表1に示した。

【0085】【実施例3】樹脂成分A1のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、樹脂成分A2のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、樹脂成分B12のEVAを、重量比が各々30、40、30となるように配合し、それに対して酸化防止剤0.09重量部、ステアリン酸カルシウム（日本油脂（株）製）0.1重量部を加え、ヘンシェルミキサーで約30秒間均一に混合した後ペレット化し、組成物C2を得た。第I層として52.3g/cm<sup>3</sup>の上質紙を基材とし、第II層をサンド基材として7 $\mu$ m厚のアルミニウム箔を用い、B11のLDPEを樹脂温度300～315℃、厚さ15 $\mu$ mで押出サンドラミネートした。この積層体のアルミニウム箔側にさらにB1

1のLDPEを樹脂温度300～315℃で、イソシアネート系アンカーコート剤（大日精化工業製、3600A/B；配合比7：3）を用いて厚さ15 $\mu$ mで押出ラミネートした。このLDPE面に、さらに第III層として組成物C2を樹脂温度280～290℃、厚さ15 $\mu$ mでラミネートして最終的な積層体を得た。評価結果を表1に示した。

【実施例4】第I層の基材として15 $\mu$ m厚の2軸延伸ナイロンを用いた以外は、実施例3と同様の操作を行った。評価結果を表1に示した。

【表1】

		単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
層 構 成	第I層	—	上質紙	上質紙	上質紙	ナイロン
	その他	—	B11	B11	B11	B11
	第II層	—	アルミ箔	EVOH	アルミ箔	アルミ箔
	その他	—	—	—	B11	B11
第III層	第III層	—	C1	C1	C2	C2
	第III層	—	C1	C1	C2	C2
第III層	NI 30 $\mu$ m 60a/min DD 30 $\mu$ m	mm/900mm m/min	68 >200	68 >200	— —	— —
	突刺試験 基材側 ケル側	gf gf	650 590	900 790	570 490	1010 920
低温シール性		℃	133	133	135	130
シール強度		kgf/15mm	2.8	3.1	2.9	2.2
ホットタック		℃	171～	170～	170～	165～

【比較例1】第I層として52.3g/cm<sup>3</sup>の上質紙を基材とし、第II層をサンド基材として7 $\mu$ m厚のアルミニウム箔を用い、B11のLDPEを樹脂温度300～315℃、厚さ15 $\mu$ mで押出サンドラミネートした。この積層体のアルミニウム箔側にさらに第III層として、B11のLDPEを樹脂温度300～315℃で、イソシアネート系アンカーコート剤（大日精化工業製、3600A/B；配合比7：3）を用いて厚さ30 $\mu$ mで押出ラミネートして、積層体を得た。評価結果を表2に示す。突刺強度、低温シール性、ヒートシール強度、ホットタック性およびドローダウン（DD）が120m

/minと劣るものであった。

【0086】【比較例2】樹脂成分C2の代わりに樹脂成分B12のEVAとした以外は実施例3と同様の操作を行った。評価結果を表2に示す。表2から、低温ヒートシール性は良いものの、突刺強度、ヒートシール強度が劣ることがわかる。

【比較例3】樹脂成分C1の代わりに樹脂成分A2単独とした以外は実施例1と同様の操作を行った。評価結果を表2に示す。ネックイン、ドローダウンが劣るものである。

【表2】

		単位	比較例 1	比較例 2	比較例 3
構成	第 I 層	—	上質紙	上質紙	上質紙
	その他	—	B 1 1	B 1 1	B 1 1
	第 II 層	—	アルミ箔	アルミ箔	アルミ箔
	その他	—	—	B 1 1	—
	第 III 層	—	B 1 1	B 1 2	A 2
第 IV 層	NI 30 $\mu$ m	mm/900mm	4 0	—	1 6 3
	DD 30 $\mu$ m	m/min	1 2 0	—	5 5
突刺強度	基材側	gf	4 1 0	4 0 0	6 8 0
	ツバ側	gf	3 2 0	2 9 0	6 0 0
低温シール性		℃	1 4 2	1 3 3	1 3 3
シール強度		kgf/15mm	1. 0	0. 9	2. 9
ホットタック		℃	1 8 2 ~	1 7 0 ~	1 7 0 ~

※ホットタック性は250℃まで測定した。

【0087】

【発明の効果】本発明の積層体は、衝撃強度、低温ヒートシール性、ヒートシール強度、夾雑物ヒートシール性等のヒートシール特性、ホットタック性、突刺強度等が良好であり、さらに、成形時のネックイン、ドローダウン（延展性）等の成形性に優れるものである。また樹脂成分の内容物への溶出が少なく、例えば、漬物、乳製品、レトルト食品あるいは冷凍食品、調味料、菓子などの食品あるいは衣類などの各種包装材、各種液体輸送用

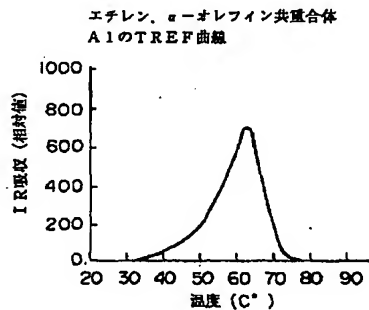
包材等に好適に用いられるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（A1）についての、連続昇温溶出分別法による溶出温度—溶出量曲線を示すグラフである。

【図2】エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（A2）についての、連続昇温溶出分別法による溶出温度—溶出量曲線を示すグラフである。

【図1】



【図2】

